

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平8-120384

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl.⁶

C 22 C 21/02
21/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

J

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平6-284428

(22)出願日

平成6年(1994)10月24日

(71)出願人 000107538

スカイアルミニウム株式会社

東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

(72)発明者 竹野 親二

東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

スカイアルミニウム株式会社内

(72)発明者 柿本 信行

東京都中央区日本橋室町4丁目3番18号

スカイアルミニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 武久

(54)【発明の名称】 耐粒界腐食性に優れたAl-Mg-Si系アルミニウム合金およびそれを用いたプレーティングシート

(57)【要約】

【目的】 プレーティングシートあるいは自動車用ボディシート等に使用されるAl-Mg-Si系合金として、耐粒界腐食性に優れたものを提供する。またそれを芯材として用いたプレーティングシートを提供する。

【構成】 請求項1: Mg 0.1~1.6%、Si 0.2~2.0%、Bi 0.01~0.5%を含有し、残部が実質的にAlよりなるAl-Mg-Si系合金。 請求項2: さらにCu、Ti、Mn、Cr、Zrの1種以上を添加した。 請求項3: Mg 0.1~1.0%、Si 0.2~1.2%、Bi 0.01~0.5%を含有し、残部が実質的にAlよりなるプレーティング用Al-Mg-Si系合金。 請求項4: 請求項3のプレーティング用合金において、さらにCu、Ti、Mn、Cr、Zrの1種以上を添加した。 請求項5: さらにZnを添加した。 請求項6: Biの粒径を1~20μm、密度を40~2000個/mm²とした。 請求項7: 上記の各Al-Mg-Si系合金を芯材とし、皮材としてAl-Si系、Al-Si-Mg系、Al-Si-Mg-Bi系のろう材を用いてプレーティングシートを構成した。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mgを0.1~1.6%（重量%、以下同じ）、Siを0.2~2.0%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたA1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項2】 請求項1に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにCu 0.1~1.5%、Ti 0.05~0.3%、Mn 0.1~1.5%、Cr 0.05~0.4%、Zr 0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたA1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項3】 Mgを0.1~1.0%、Siを0.2~1.2%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたプレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項4】 請求項3に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにCu 0.1~1.5%、Ti 0.05~0.3%、Mn 0.1~1.5%、Cr 0.05~0.4%、Zr 0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたプレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項5】 請求項3もしくは請求項4に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにZn 0.1~1.0%を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたプレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項6】 請求項1~請求項5のいずれかに記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金において、合金中に粒径1~20μmの金属Biが40~2000個/m²の密度で分散していることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたA1-Mg-Si系アルミニウム合金。

【請求項7】 請求項3~請求項6のいずれかに記載のA1-Mg-Si系合金が芯材とされ、その芯材の両面もしくは片面に、A1-Si系合金もしくはA1-Si-Mg系合金またはA1-Si-Mg-Bi系合金からなるろう材が皮材として形成されていることを特徴とする、耐粒界腐食性に優れたプレージングシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明はプレージング（ろう付け）の用途や自動車のボディシートなどの構造材の用途に使用されるA1-Mg-Si系アルミニウム合金に関するものであり、特に耐粒界腐食性に優れたA1-Mg

2

-Si系合金と、それを芯材として用いたプレージングシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】周知のように自動車のクーラーのドローリングカップ型エバボレータなどの熱交換器においては、水等の温度媒体（作動流体）が流通する管体板に、アルミニウム合金製のフィン材をろう付けするのが通常であるが、この場合の管体板材にはプレージングシート、すなわちアルミニウム合金芯材の両面もしくは片面にアルミニウム合金ろう材からなる皮材を予め被着させた合せ板を用いる。そしてこのような管体板材用のプレージングシートの芯材のアルミニウム合金としては、JIS A 6951合金などのA1-Mg-Si系合金を使用することがある。またA1-Mg-Si系合金は、裸材として自動車のボディシート、その他車両、船舶、航空機などの構造材や各種機械部品などに使用されることも多い。

【0003】ところで自動車等に使用される熱交換器としては軽量化が強く要請され、またコスト低減の要求も強く、そこで熱交換器に使用されるプレージングシートの芯材としても薄肉化が求められるようになり、そこでプレージングシート芯材については、薄肉化しても充分な高い耐久性・信頼性が確保されるように高強度化が強く求められている。また自動車のボディシート等の用途においても、同様に軽量化、コスト低減の要請から薄肉化が求められ、そのためより一層の高強度化が強く要請されている。しかしながら、一般にA1-Mg-Si系合金においては、高強度化を図るとすれば、耐食性、特に耐粒界腐食性が低下するという問題が生じるのが通常である。

【0004】プレージングシート芯材等に使用されるアルミニウム合金について、耐食性を高めるための手法としては、従来から、

A：防食のための表面処理を行なう、

B：プレージングシートの芯材として用いる場合、その芯材の電位をろう材に対し50~100mV程度貴にして、ろう材を犠牲陽極材として作用させることにより芯材を防食する、

C：上記AおよびBの手法を組合せる、などの手法が実用化されもしくは提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のような従来の耐食性向上のためのA~Cに述べたような手法では、一般的な耐食性は確かに若干は向上するが、耐粒界腐食性そのものを制御して、耐食性のうちでも特に粒界腐食性を確実に向上させるには至っていないのが実情である。また前述のAもしくはCのように表面処理による防食を期待する手法では、工程数が増加して製造コストの増大を招く問題があり、一方BもしくはCのように犠牲防食による場合、電位の制御のために成分組成が制約され、他

3

の特性を犠牲にせざるを得ない場合も多いという問題もあった。

【0006】この発明は以上の事情を背景としてなされたもので、ブレージングシートの芯材や自動車のボディシート等の構造材、機械部品等として使用されるA1-Mg-Si系合金について、耐食性のうちでも特に耐粒界腐食性を確実かつ充分に向上させることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】前述のような課題を解決するべく本願発明者等が鋭意実験・検討を重ねた結果、A1-Mg-Si系合金に少量のBiを添加することによって、耐粒界腐食性を確実かつ充分に向上させ得ることを見出し、この発明をなすに至った。

【0008】具体的には、請求項1の発明のA1-Mg-Si系アルミニウム合金は、Mgを0.1~1.6%、Siを0.2~2.0%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0009】また請求項2の発明のA1-Mg-Si系アルミニウム合金は、請求項1に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにCu 0.1~1.5%、Ti 0.05~0.3%、Mn 0.1~1.5%、Cr 0.05~0.4%、Zr 0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0010】さらに請求項3の発明のブレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金は、Mgを0.1~1.0%、Siを0.2~1.2%、Biを0.01~0.5%含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0011】そしてまた請求項4の発明のブレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金は、請求項3に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにCu 0.1~1.5%、Ti 0.05~0.3%、Mn 0.1~1.5%、Cr 0.05~0.4%、Zr 0.05~0.4%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0012】また請求項5の発明のブレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金は、請求項3もしくは請求項4に記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金の各成分元素のほか、さらにZn 0.1~1.0%を含有し、残部がA1および不可避的不純物よりなることを特徴とするものである。

【0013】さらに請求項6の発明のA1-Mg-Si系アルミニウム合金は、請求項1~請求項5のいずれかに記載のA1-Mg-Si系アルミニウム合金において、合金中に粒径1~20μmの金属Biが4.0~20

4

00個/mm²の密度で分散していることを特徴とするものである。

【0014】一方請求項7の発明は、上述のようなA1-Mg-Si系合金を用いたブレージングシートについてのものである。すなわち、請求項7の発明のブレージングシートは、請求項3~請求項6のいずれかに記載のA1-Mg-Si系合金が芯材とされ、その芯材の両面もしくは片面に、A1-Si系合金もしくはA1-Si-Mg系合金またはA1-Si-Mg-Bi系合金からなるろう材が皮材として形成されていることを特徴とするものである。

【0015】

【作用】請求項1~請求項2の各発明のA1-Mg-Si系アルミニウム合金、請求項3~請求項6の各発明のブレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金、および請求項7の発明のブレージングシートにおける芯材のA1-Mg-Si系アルミニウム合金においては、いずれも少量のBi(ビスマス)を積極添加しており、このBiの添加によって耐粒界腐食性の確実かつ充分な向上を図ることができた。

【0016】このようにBiの添加によって耐粒界腐食性が向上する理由は、完全には解明されていないが、Biの析出分散効果によるものと考えられる。

【0017】すなわち、一般にA1-Mg-Si系のアルミニウム合金においては、ろう付け加熱後の冷却過程あるいは合金材製造過程における熱処理後の冷却過程では、金属間化合物であるMg₂Siが析出し、かつその析出位置は線状の粒界に限られるため、析出物が連続化しやすい。一方粒界の析出物では、その周囲のA1地と比較して電位的に卑となり、そのため粒界の析出物が優先的に腐食され、連続化した粒界腐食に至るものと考えられる。

【0018】これに対しこの発明で添加しているBiは、A1に対する固溶限が著しく低いため、鋳造凝固時に金属Biとして晶出し、かつその後の圧延板中において金属Biの位置は特に粒界に限られず、A1地に広く分散して存在する。またBiはその融点が約271℃と、A1に比べてかなり低い融点を有するため、ろう付け加熱時や熱処理時あるいはその後の冷却過程の高温段階では、Biは点状の独立した液体で分散していることになる。そしてろう付け後や熱処理後の冷却過程における金属間化合物Mg₂Siの析出時には、そのMg₂Siは、粒界の部分よりもむしろ全体的に点状に分散した液体のBiの部位に優先的に析出しやすくなる。そのためMg₂Si析出物は、A1地中に全体的に分散することになり、その結果、粒界に沿っての連続的な腐食も生じにくくなり、耐粒界腐食性が向上するものと考えられる。

【0019】さらにこの発明における合金成分元素の限定理由について述べる。

【0020】Mg : Mgはこの発明で対象とする系の合金で基本となる合金元素であり、強度を高めるために有効であるが、その添加量が0.1%未満では強度向上の効果が充分に発揮されない。一方Mg添加量が1.0%を越えればろう付け時におけるろうの浸込み感受性が高くなり、さらに1.6%を越えれば成形性が低下する。したがって主に一般的な構造材の用途を考慮している請求項1、請求項2の発明の場合はMg量を0.1～1.6%の範囲内とし、またブレージングを用途とする請求項3～請求項5の発明およびブレージングシートの用途の請求項7の発明の場合はMg量を0.1～1.0%の範囲内とした。

【0021】Si : Siもこの発明で対象とする系の合金で基本となる合金元素であり、Mgとの共存下でMg₂Si化合物を生成して、また一部は単独で、自然時効もしくは人工時効により強度を高めるに寄与するが、その添加量が0.2%未満では上記の効果が充分に発揮されない。一方Si添加量が1.2%を越えれば、ろう付け時におけるろう付け性が劣化し、さらにSi添加量が2.0%を越えれば耐食性が低下する。したがって主に構造材の用途を考慮している請求項1、請求項2の発明の場合はSi量を0.2～2.0%の範囲内とし、ブレージングの用途を対象とした請求項3～請求項5の発明およびブレージングシートを対象としている請求項7の発明の場合はSi量を0.2～1.2%の範囲内とした。

【0022】Bi : Biは前述のように耐粒界腐食性を向上させるに有効である。Bi量が0.01%未満ではその効果が充分に発揮されず、一方0.5%を越えて多量にBiを添加しても耐粒界腐食性向上効果は飽和し、経済的に無駄となるだけであるから、Bi量は0.01～0.5%の範囲内とした。

【0023】Cu, Ti, Mn, Cr, Zr : これらの元素はいずれも強度の向上に寄与するから、請求項2、請求項4の発明のA1-Mg-Si系合金においていずれか1種または2種以上を添加することとした。これらのうち、Cuは固溶により強度を高める効果を有すると同時に、電位を高めて耐食性を向上させる効果を有するが、その添加量が0.1%未満ではその効果が充分に発揮されず、一方1.5%を越えれば合金の融点が低下してろう付け性が低下し、また成形性が低下するところから、Cuの添加量は0.1～1.5%の範囲内とした。またTiは結晶粒の微細化を通じて強度の向上に寄与すると同時に、腐食形態をピット状から層状に変化させ、これにより最大腐食深さを小さくして耐食性を向上させるに寄与するが、その添加量が0.05%未満ではこれらの効果が充分に発揮されず、一方0.3%を越えればこれらの効果が飽和し、経済的に無駄となるだけであるから、Tiの添加量は0.05～0.3%の範囲内とした。またMnは固溶により強度を高めるに寄与するが、

Mn量が0.1%未満ではその効果が充分に得られず、一方1.5%を越えれば成形性を劣化させるから、Mn量は0.1～1.5%の範囲内とした。さらにCr, Zrは、固溶により強度を高めるに寄与するが、いずれもその添加量が0.05%未満ではその効果が充分に発揮されず、一方0.4%を越えれば巨大晶出物を形成して成形性を劣化させるから、Cr, Zrの添加量はいずれも0.05～0.4%の範囲内とした。

【0024】Zn : Znの添加は、腐食の形態をピット状から全面型にして、一般的な耐食性向上に寄与するため、請求項5の発明のブレージング用A1-Mg-Si系合金において添加することとした。Zn量が0.1%未満では上述の効果が充分に得られず、一方1.0%を越えればブレージングシートの芯材としてはろう材に対する相対的な耐食性が低下するから、Znの添加量は0.1～1.0%の範囲内とした。

【0025】以上のほか、不純物としてはFeが含有されるのが通常であり、Fe量は可及的に少ないことが望まれるが、0.7%程度までは許容される。

【0026】さらに耐粒界腐食性の効果を充分に発揮させるためには、A1地中に分散するBiの粒径、密度も重要であり、これを請求項6において規定した。合金中のBiの粒径（粒子の形状を円形に置き換えた場合の直径換算）が1μm未満、Bi含有密度が40個/mm²未満では、Biによる耐粒界腐食性向上効果が充分に得られず、一方Biの粒径が20μmを越えたりまたBiの分布密度が2000個/mm²を越えれば、Biによる耐粒界腐食性向上効果が飽和するから、Biの粒径は1～20μmの範囲内、Biの分布密度は40～2000個/mm²の範囲内とした。

【0027】なおBiの粒径および分布密度を上述のように制御することは、Biの添加量の調整のみならず、鋳造法、鋳造条件を適切に選択、調整することによって可能である。ここで、鋳造法、鋳造条件は特に限定されないが、例えばDC鋳造法（半連続鋳造法）であれば凝固速度10cm/分程度が好ましい。

【0028】なおまた、この発明のA1-Mg-Si系合金の製造にあたって、鋳造以外のプロセスおよびその条件は、常法に従って定めれば良い。

【0029】さらに請求項7の発明においては上述のようなA1-Mg-Si系合金を芯材とし、その片面もしくは両面に皮材としてろう材をクラッドしたブレージングシートを提供している。このろう材としては、A1-Si系合金、A1-Si-Mg系合金、またはA1-Si-Mg-Bi系合金が使用される。具体的には例えば通常のろう材用合金である4003合金、4004合金、4104合金、4005合金、4N04合金、4045合金、4343合金、4145合金、4047合金等が使用されるが、これらに限定されるものではない。またろう材（皮材）のクラッド率は片面当り5～20%

程度が通常であるが、特にこの範囲内に限定されるものではない。

【0030】さらにこの発明のA1-Mg-Si系アルミニウム合金を用いてのろう付け方法としては、真空ろう付け、フラックスろう付け、非腐食性フラックスろう付け等が適用されるが、特にこれらに限定されるものではなく、いずれのろう付け法の場合にもこの発明の効果を充分に發揮させることができる。

【0031】

【実施例】

実施例1

表1の合金No. 1～No. 6に示す合金を常法に従って溶製し、DC铸造法によって凝固速度約10cm/分で铸造し、铸塊を得た。各铸塊について、面削、均質化処理を行なった後、常法に従って熱間圧延し、さらに冷間圧延を行ない焼鉈を加えて、板厚0.6mmの合金板を得た。その後溶体化処理(550°C×180sec加熱後冷却)を行ない、さらに自然時効を行ない、腐食試験

表 1

* 驗用試料を得た。

【0032】上記の各腐食試験用試料について、A1C13水溶液中(pH=3)で定電流(1mA/cm²)によるアノード溶解を行ない、その後断面観察により粒界腐食の発生程度を観察評価した。その評価は最大腐食部断面での3mm²当りの粒界腐食長さの総計で行なった。その結果を表2中に示す。また各合金板の腐食試験前におけるBiの分布密度、サイズを断面のミクロ観察(×500倍)により調べたので、その結果も表2中に示す。なおBiの分布密度は3断面の平均値を示し、またサイズは3断面すべての最小値と最大値を示した。

【0033】表2から明らかなように、実施例1におけるBiを添加した本発明例の合金板ではいずれも粒界腐食長さがBiを添加していない比較例の合金板と比較して格段に短く、耐粒界腐食性が優れていることが確認された。

【0034】

【表1】

区分	合金No.	化 学 成 分 (重量%)								
		Mg	Si	Bi	Mn	Cu	Ti	Cr	Zr	Al
本発明例	1	1.22	0.51	0.10	—	—	—	—	—	残
	2	1.22	0.51	0.02	—	0.21	0.08	—	—	残
	3	0.61	1.52	0.41	0.81	0.62	0.12	—	0.11	残
	4	0.61	1.52	0.12	—	1.23	0.23	0.10	—	残
比較例	5	1.23	0.51	—	—	—	—	—	—	残
	6	1.23	0.51	—	0.83	—	—	—	—	残

【0035】

【表2】

表 2

区分	合 金 No.	粒界腐食長さ (mm)	Biの分布	
			分布密度 (個/mm ²)	サイズ (μm)
本発明例	1	0.41	300	2~4
	2	0.32	95	1~4
	3	0.51	1200	4~15
	4	0.32	300	2~4
比較例	5	2.21	—	—
	6	3.00	—	—

【0036】実施例2

プレーティングシートの芯材用として表3に示した各合金No. 7～No. 14を、ろう材(皮材)用としてJIS No. 50

※S-A4004合金を、それぞれ実施例1と同様に溶解铸造して铸塊を得た。これら铸塊を面削、均質化処理を行なった後、芯材用合金は板厚40mmに、ろう材は板厚5mmにそれぞれ熱間圧延した。次に上記の芯材用合金板の両面にろう材をそれぞれ重ね合わせ、熱間圧延にてクラッドした後、冷間圧延を行ない、焼鉈を加えて板厚0.6mmの両面クラッドプレーティングシートを製造した。その後、真空ろう付け(加熱条件605°C×180sec、真空度5×10⁻³Pa)によりろう付け加熱を行ない、腐食試験用試料を得、実施例1と同様に腐食試験を行なった。そしてろう材をエッチング除去して実施例1と同様にして芯材の粒界腐食を観察評価した。その結果を表4中に示す。また各プレーティングシート芯材の腐食試験前におけるBiの分布密度、サイズを断面のミクロ観察により調べたので、その結果も表4中に示す。

【0037】表4から明らかなように、プレーティングシートとした実施例2の場合においても、本発明例の芯材用のA1-Mg-Si系合金は耐粒界腐食性が著しく優

れていることが確認された。

【0038】

表 3

区分	合金No	化 学 成 分 (重量%)									
		Mg	Si	Bi	Mn	Cu	Ti	Cr	Zr	Zn	A1
本発明例	7	0.30	0.62	0.10	—	—	—	—	—	—	残
	8	0.82	0.40	0.02	—	0.20	0.08	0.10	—	—	残
	9	0.40	0.91	0.42	0.82	0.60	0.12	—	0.10	—	残
	10	0.31	0.60	0.11	—	—	—	—	—	0.61	残
	11	0.31	0.60	0.11	0.82	0.61	0.12	—	—	0.82	残
	12	0.31	0.60	0.11	0.82	—	—	0.11	0.10	0.30	残
比較例	13	0.31	0.60	—	—	—	—	—	—	—	残
	14	0.31	0.60	—	0.83	0.31	—	0.12	—	—	残

【0039】

【表4】

表 4

区分	合 金 No	粒界腐食長さ (mm)	Bi の 分 布	
			分布密度 (個/mm ²)	サ イ ズ (μm)
本発明例	7	0.30	300	2~8
	8	0.21	60	1~4
	9	0.31	1200	4~15
	10	0.41	300	2~8
	11	0.52	300	2~8
	12	0.40	300	2~8
比較例	13	1.83	0	—
	14	2.64	0	—

【0040】

【発明の効果】請求項1、請求項3、請求項6の発明の

A1-Mg-Si系アルミニウム合金は、従来のA1- 40 Mg-Si系合金と比較して耐粒界腐食性が著しく優れ※

※ており、そのため熱交換器や自動車用ボディシート等に
20 使用すればその耐久性、信頼性を向上させることができ
き、また充分な耐粒界腐食性を確保しつつ高強度化を達
成できるため、熱交換器や自動車用ボディシート等に使
用するにあたって薄肉化を図り、熱交換器や自動車等の
軽量化、コスト低減を図ることができる。

【0041】また請求項2、請求項4の発明のA1-Mg-Si系合金は、前記同様に耐粒界腐食性が優れると
同時に、高強度化も達成され、そのため熱交換器のフィ
ン材あるいは自動車のボディシート等における薄肉化を
実現して、熱交換器や自動車等の軽量化、コスト低減を
30 実際に図ることができる。

【0042】さらに請求項5の発明のブレージング用A1-Mg-Si系アルミニウム合金は、前記同様に耐粒
界腐食性が優れると同時に、一般的な耐食性も優れてお
り、したがって熱交換器等のより一層の耐久性・信頼性
の向上を図ることができる。

【0043】そしてまた請求項7の発明のブレージング
シートは、前述のような耐粒界腐食性に著しく優れたA1-Mg-Si系アルミニウム合金を芯材として用いて
いるため、ブレージングシート全体としてその耐食性を
従来よりも格段に高めることができる。